

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-111184

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 2 J 7/10

H 0 1 M 10/44

識別記号

庁内整理番号

H 9060-5G

A 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-295134

(22)出願日 平成3年(1991)10月14日

(71)出願人 000214836

長野日本無線株式会社

長野県長野市大字鶴賀西鶴賀町1463番地

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 伊藤 久

長野県長野市大字鶴賀西鶴賀町1463番地

長野日本無線株式会社内

(72)発明者 栗林 功

東京都千代田区有楽町1-1-2 旭化成  
工業株式会社内

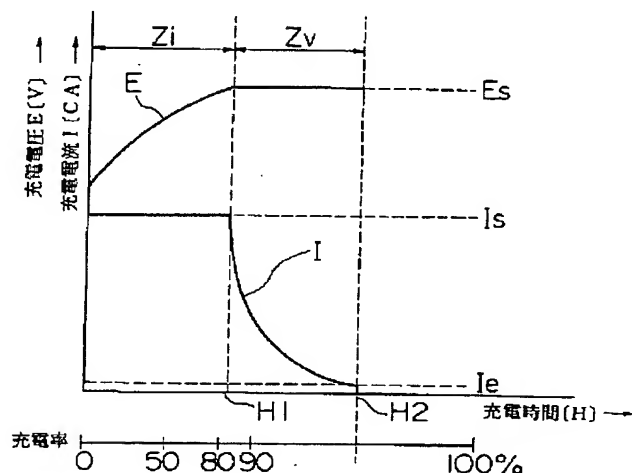
(74)代理人 弁理士 下田 茂

(54)【発明の名称】 二次電池の充電方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 負極活物質としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池に対する急速充電、さらには的確で最適な充電を実現する。

【構成】 負極活物質としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池を充電するに際し、充電電流  $I$  の大きさを一定(電流値  $I_s$ )にする定電流領域  $Z_i$  と充電電圧  $E$  の大きさを一定(電圧値  $E_s$ )にする定電圧領域  $Z_v$  により充電するとともに、定電圧領域  $Z_v$  における充電電流  $I$  の大きさを検出し、電流検出値が予め設定した電流設定値に達したなら充電を終了させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極活物質としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池を充電するに際し、充電電流の大きさを一定にする定電流領域と充電電圧の大きさを一定にする定電圧領域により充電するとともに、定電圧領域における充電電流の大きさを検出し、電流検出値が予め設定した電流設定値に達したなら充電を終了させることを特徴とする二次電池の充電方法。

【請求項 2】 負極活物質としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池を装填する二次電池装填部と、直流電源部と、直流電源部から二次電池に流す充電電流の大きさを一定に制御する定電流制御回路及び二次電池に印加する充電電圧の大きさを一定に制御する定電圧制御回路を有する充電制御部と、充電電流の大きさを検出する充電電流検出部と、電流検出値が予め設定した電流設定値に達したなら充電を終了させる充電終了制御部を備えてなることを特徴とする二次電池の充電装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特に負極活物質としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池の充電方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来技術及びその課題】 一般に、二次電池としては鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池等が知られている。二次電池は充電を必要とするため、通常は的確な充電を実現するための専用の充電装置が用いられている。

【0003】 図 4 は従来の充電装置により、ニッケル-カドミウム電池を充電した場合の充電特性を示したものである。この充電方法によれば、定電流制御された一定の充電電流  $I (= I_s)$  を流して充電を行うとともに、二次電池に印加される充電電圧  $E$  を検出し、充電末期における充電電圧  $E$  の変化特性を検出して充電を終了させていた。即ち、充電電圧  $E$  は充電末期においてピーク値に達した後には下降するため、その下降電圧 ( $-\Delta V$ ) を検出したなら満充電として充電を終了させていた。

【0004】 ところで、近年、移動体通信機、ノートブック形パーソナルコンピュータ、携帯用ビデオカメラ、ヘッドホンステレオプレーヤ等の電子機器の小型化、軽量化に伴う二次電池の高容量化の要請により、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた新たな非水系二次電池も実用化されている（特開昭 62-90863 号公報参照）。このような非水系二次電池は高エネルギー密度（高容量）を有し、また、軽量性及び安全性に優れるとともに、温度による特性変動が少ないなどの特長を備えている。

【0005】 この種の非水系二次電池と従来の鉛蓄電池やニッケル-カドミウム電池等を比較した場合、基本的

原理をはじめとして、性能面や特性面（充電特性等）において顕著な相違点を有する。したがって、この種の非水系二次電池に対し、従来の充電装置を用いて充電することは、的確な充電を実現できないばかりでなく、二次電池の破壊を招くなどの虞れがあり、この種の非水系二次電池に対する新規かつ最適な充電方法及び充電装置が要請されていた。

【0006】 本発明はこのような従来の要請に応えたものであり、特に、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池に対する急速充電、さらには的確で最適な充電を実現できる二次電池の充電方法及び装置の提供を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る二次電池の充電方法は、負極活物質  $X$  としてリチウムイオンをドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池  $B$  を充電するに際し、充電電流  $I$  の大きさを一定（電流値  $I_s$ ）にする定電流領域  $Z_i$  と充電電圧  $E$  の大きさを一定（電圧値  $E_s$ ）にする定電圧領域  $Z_v$  により充電するとともに、定電圧領域  $Z_v$  における充電電流  $I$  の大きさを検出し、電流検出値  $I_d$  が予め設定した電流設定値  $I_e$  に達したなら充電を終了させることを特徴とする。

【0008】 また、本発明に係る二次電池の充電装置 1 は、非水系二次電池  $B$  を装填する二次電池装填部 2 と、直流電源部 3 と、直流電源部 3 から二次電池  $B$  に流す充電電流  $I$  の大きさを一定に制御する定電流制御回路 4 及び二次電池  $B$  に印加する充電電圧  $E$  の大きさを一定に制御する定電圧制御回路 5 を有する充電制御部 6 と、充電電流  $I$  の大きさを検出する充電電流検出部 7 と、電流検出値  $I_d$  が予め設定した電流設定値  $I_e$  に達したなら充電を終了させる充電終了制御部 8 を備えてなることを特徴とする。

## 【0009】

【作用】 本発明に係る二次電池の充電方法及び充電装置 1 によれば、非水系二次電池  $B$  を充電するに際し、まず、充電前期においては定電流制御回路 4 による定電流制御が行われる。即ち、充電前期は定電流領域  $Z_i$  となり、直流電源部 3 から二次電池  $B$  に流れる充電電流  $I$  は一定（電流値  $I_s$ ）となるように制御される。充電初期における充電電圧  $E$  は比較的低いが、充電の進行により次第に上昇し、定電圧制御回路 5 により定電圧制御が行われる充電電圧  $E_s$  に達したなら、以後、当該充電電圧  $E_s$  となるように一定に制御され、充電電圧  $E_s$  に達した後の充電後期は定電圧領域  $Z_v$  となる。また、充電後期には充電電流  $I$  が次第に減少するため、充電電流検出部 7 は定電圧領域  $Z_v$  における充電電流  $I$  の大きさを検出し、電流検出値  $I_d$  が予め設定した電流設定値  $I_e$  に達したなら、充電終了制御部 8 は充電を終了させる。

【0010】この際、充電電流  $I_s$  を概ね  $0.5 [C/A] \sim 1.0 [C/A]$  程度に設定するとともに、充電終了点を検出する電流設定値  $I_e$  を概ね  $0.05 [C/A]$  以下に設定すれば、急速かつ十分な充電が実現される。また、充電時における定電圧制御によりオーバシュート等の過電圧印加が防止される。

【0011】なお、従来のニッケル-カドミウム電池を充電する場合、充電電圧は前述したように、充電末期にピーク値に達した後、下降する充電特性を示すが、本発明に係る充電方法（充電装置 1）の対象となる非水系二次電池 B の場合、このような充電特性は示さない。したがって、従来の充電装置を用いて非水系二次電池 B を充電する場合には充電終了点を検出できず、過充電、さらには二次電池 B の破壊等を招く虞れがある。一方、非水系二次電池 B の場合、充電終了点は充電電流  $I$  の大きさに基づいて検出できるとともに、一旦、満充電に相当する充電を行った後、再度、充電電圧  $E$  を印加しても充電電流  $I$  はほとんど流れない性質を有するため、誤って再充電しても過充電は防止される。しかし、同様の方法でニッケル-カドミウム電池を充電した場合には、満充電後の再充電により再び充電電流  $I$  も流れ、過充電を招く虞れがある。このように、従来の充電装置は非水系二次電池 B の充電には不適となるとともに、本発明に係る充電装置 1 はニッケル-カドミウム電池の充電には不適となる。

#### 【0012】

【実施例】次に、本発明に係る好適な実施例を挙げ、図面に基づき詳細に説明する。

【0013】まず、本発明に係る充電方法及び充電装置 1 により充電を行う二次電池 B について、図 2 を参照して説明する。

【0014】二次電池 B は非水系であり、原理的にはセパレータ S を介した正極活物質 Y と負極活物質 X を有し、正極活物質 Y における集電体  $Y_p$  が正（+）極、負極活物質 X における集電体  $X_p$  が負（-）極となる。

【0015】正極活物質 Y は、リチウムイオン ( $Li^+$ ) を脱ドーブ又はドーブし得る物質であればよく、リチウムコバルト酸化物、例えば、 $Li_xCo_yM_zO_z$ （ただし、M は Al、In、Sn の中から選択した少なくとも一種の金属、また、X、Y、Z は各々  $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 < Y \leq 1$ 、 $Z \leq 0.1$  の数をそれぞれ表す。）、 $Li_xCoO_2$  ( $0 < X \leq 1$ )、 $Li_xCo_yNi_zO_2$  ( $0 < X \leq 1$ 、 $Y + Z = 1$ )、リチウムニッケル酸化物、例えば、 $Li_xNiO_2$  ( $0 < X \leq 1$ )、リチウムマンガン酸化物、例えば、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < X \leq 1$ )、 $LiCo_xMn_{2-x}O_4$  ( $0 < X \leq 0.5$ )、リチウムクロム酸化物、例えば、 $Li_xCr_3O_8$  ( $0 < X \leq 1$ )、 $LiCrO_2$ 、リチウムバナジウム酸化物、例えば、 $Li_xV_2O_6$  ( $0 < X \leq 1$ )、 $Li_xV_6O_{13}$ 、 $Li_{1+x}V_3O_8$ 、リチウムモリブデン酸化物、例

えば、 $Li_xMoO_3$ 、リチウムモリブデン二硫化物、例えば、 $Li_xMoS_2$ 、リチウムチタン酸化物、例えば、 $Li_xTi_2O_4$ 、リチウムチタン硫化物、例えば、 $Li_xTi_2S_2$  等を利用する。なお、特に、好ましいのはリチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物である。

【0016】一方、負極活物質 X は、リチウムイオン ( $Li^+$ ) をドーブ又は脱ドーブし得る炭素質材料、例えば、グラファイト、熱分解炭素、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス、有機高分子の焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル等の焼成体）等を利用する。

【0017】正極活物質 Y と負極活物質 X はそれぞれ粒子状とし、金属箔を用いた集電体  $Y_p$  と  $X_p$  にそれぞれ塗工する。そして、セパレータ S を介して渦巻状に巻回し、さらに、電池缶 K に収容してリード線を取付けるとともに、電解質溶液 L（非水質）を含浸し封止する。

【0018】なお、非水系電解質溶液 L における電解質は、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  等のリチウム塩のいずれか一種又は二種以上を混合して使用する。また、電解質溶液 L の溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等のいずれか一種又は二種以上を混合して使用する。

【0019】さらに、セパレータ S は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの微多孔膜の一種又は二種以上の貼合わせ膜、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、セルロース等の不織布の単独膜又は前記微多孔膜との貼合わせ膜を使用する。なお、特に、好ましいのはポリエチレン製の微多孔膜である。

【0020】次に、このような非水系二次電池 B の充電に用いて好適な本発明に係る充電装置 1 の構成について、図 3 を参照して説明する。

【0021】充電装置 1 において、3 は直流電源部であり、その正側ライン 3p はスイッチングトランジスタ Q のエミッターコレクタを介して整流平滑回路 11 に接続する。整流平滑回路 11 の出力側は検出抵抗  $R_s$ 、ダイオード D を介して二次電池装填部 2 の正側端子 12p に接続する。また、直流電源部 3 の接地ライン 3n は二次電池装填部 2 の負側端子 12n に接続する。そして、二次電池装填部 2 における正側端子 12p と負側端子 12n 間には充電すべき非水系二次電池 B を装填する。なお、二次電池 B は通常複数のセルがシリーズ接続される。実施例はシリーズ接続された三個のセル B a、B

b、B cを示す。

【0022】一方、検出抵抗 $R_s$ の両端はオペアンプ13の非反転入力部及び反転入力部にそれぞれ接続するとともに、その出力部はパルス幅変調を行うPWM回路14の出力側に接続し、さらに、PWM回路14の出力側は前記スイッチングトランジスタQのベースに接続する。以上により、定電流制御回路4を構成し、検出抵抗 $R_s$ に流れる充電電流 $I$ を一定（電流値 $I_s$ ）に制御する。

【0023】また、検出抵抗 $R_s$ の出力側はコンパレータ15の反転入力部に接続するとともに、その非反転入力部は直流電源部3に接続する。これにより、非反転入力部には基準電圧 $E_e$ が付与される。他方、コンパレータ15の出力部はPWM回路14の出力側に接続する。以上により、定電圧制御回路5を構成し、検出抵抗 $R_s$ の出力側の電圧、即ち、充電電圧 $E$ を一定（電圧値 $E_s$ ）に制御する。なお、定電流制御回路4と定電圧制御回路5は充電制御部6を構成する。

【0024】さらにまた、検出抵抗 $R_s$ の両端はオペアンプ17の非反転入力部及び反転入力部にそれぞれ接続し、その出力部はアナログーディジタル変換回路18を介してマイクロコンピュータ機能を有する充電終了制御部8の入力側に接続する。そして、充電終了制御部8はPWM回路14に接続されたスイッチ部16を開閉するための制御信号を出力する。

【0025】他方、二次電池装填部2に装填される二次電池Bを構成するセルBaの両端はコンパレータを利用した過電圧検出回路21の入力側に、セルBbの両端はコンパレータを利用した過電圧検出回路22の入力側に、セルBcの両端はコンパレータを利用した過電圧検出回路23の入力側にそれぞれ接続する。また、過電圧検出回路21の出力側とセルBaの負側はフォトカプラ24の各入力端子に、過電圧検出回路22の出力側とセルBbの負側はフォトカプラ25の各入力端子に、過電圧検出回路23の出力側とセルBcの負側はフォトカプラ26の各入力端子にそれぞれ接続する。そして、各フォトカプラ24、25、26における一方の出力端子は共通接続し、接地ラインに接続するとともに、他方の出力端子も共通接続し、前記充電終了制御部8の入力側に接続する。以上、過電圧検出回路21～23及びフォトカプラ24～26は過電圧検出部9を構成するとともに、充電終了制御部8及びスイッチ部16は充電停止制御部10を構成する。

【0026】なお、非水系二次電池Bの場合、外部温度等による特性変動が小さいため、充電装置1側における温度補償回路等は不要となる。

【0027】次に、本発明に係る充電方法について、充電装置1における各部の動作とともに、図1及び図3を参照して説明する。

【0028】まず、充電すべき非水系二次電池Bは二次

電池装填部2に装填する。これにより、二次電池Bと充電装置1は図3に示すように接続される。

【0029】充電装置1において、スイッチングトランジスタQはPWM回路14によりスイッチングされ、直流電源部3の出力はパルス幅変調されたパルスに変換されるとともに、整流平滑回路11により電圧の大きさが制御された直流に変換される。一方、定電流制御回路4は検出抵抗 $R_s$ に流れる充電電流 $I$ を一定（電流値 $I_s$ ）に制御する。即ち、充電電流 $I$ に比例する検出抵抗 $R_s$ の端子電圧はオペアンプ13を介してPWM回路14に付与されるため、例えば、充電電流 $I$ が増加すれば、検出抵抗 $R_s$ の端子電圧が上昇するため、PWM回路14はパルス幅を小さくするように可変制御し、充電電流 $I$ を減少させる定電流制御を行う。また、定電圧制御回路5は検出抵抗 $R_s$ の出力側の電圧がコンパレータ15の反転入力部に付与されるため、非反転入力部に入力する基準電圧 $E_e$ と比較され、その偏差はPWM回路14に付与される。これにより、スイッチングトランジスタQによりスイッチングされるパルス幅を可変制御し、検出抵抗 $R_s$ の出力側の電圧、即ち、充電電圧 $E$ を常に一定（電圧値 $E_s$ ）にする定電圧制御を行う。

【0030】そして、充電の開始により、二次電池Bには直流電源部3から充電電流 $I$ が流れ、特に、充電前期（定電流領域 $Z_i$ ）における充電電流 $I$ は比較的大きくなるようにするが、図1に示すように、定電流制御回路4により一定（電流値 $I_s$ ）となるように定電流制御される。なお、一定に制御される電流値 $I_s$ としては、概ね0.5 [CA]～1.0 [CA]程度に選定することが望ましい。また、急速充電を行うためには充電電流 $I$ を大きく設定すればよい。

【0031】一方、充電初期における充電電圧 $E$ は比較的低いが、充電の進行により次第に上昇し、定電圧制御回路5により定電圧制御が行われる充電電圧 $E_s$ に達したなら（図1中、H1点）、以後の充電後期（定電圧領域 $Z_v$ ）では、一定の充電電圧 $E_s$ に制御される。このような定電圧制御により、オーバシュートや外乱等による過電圧の印加が防止される。

【0032】また、充電後期には充電電流 $I$ が次第に減少する。充電電流 $I$ の大きさは検出抵抗 $R_s$ の端子電圧により検出できるため、当該端子電圧はオペアンプ17により比較増幅され、アナログーディジタル変換回路18により電流検出値 $I_d$ に変換されるとともに、充電終了制御部8に付与される。同制御部8には予め電流設定値 $I_e$ （概ね0.05 [CA]以下）が設定され、電流検出値 $I_d$ が電流設定値 $I_e$ に達したなら、スイッチ部16をオンにしてPWM回路14を停止させる。即ち、PWM回路14からゼロレベルを出力し、スイッチングトランジスタQをオフにする。これにより、充電は終了する。この点を図1中、H2で示す。なお、電流設定値 $I_e$ を適宜設定すれば、充電率は95～97パーセント

を確保でき、ほぼ満充電と見做すことができる。

【0033】他方、充電中は各セルBa、Bb、Bcに過電圧が印加されないか否かを監視する。非水系二次電池Bの場合、過電圧が印加されると、使用する有機溶剤が不可逆反応により電気分解を起こすとともに、酸化物によりリチウムイオンが炭素質材料に移動し、活物質の構造的な分解、さらにはガスを発生する虞れがあり、過電圧に対しては十分な監視を行う必要がある。まず、各セルBa、Bb、Bcの端子電圧を各過電圧検出回路21、22、23により検出する。即ち、各過電圧検出回路21、22、23では内蔵するそれぞれのコンパレータにより各セルBa、Bb、Bcの端子電圧と予め設定した設定電圧（基準電圧）を比較し、過電圧が発生して端子電圧が設定電圧を越えたなら、過電圧検出信号

（「1」レベル）を出力する。これにより、対応するフォトカプラ24、25、26がオンする。なお、フォトカプラ24、25、26はOR回路として機能し、いずれか一つのフォトカプラ24、25又は26がオン状態となれば、このオン状態は充電終了制御部8により検出され、充電終了制御部8はスイッチ部16を制御して充電を停止させる。よって、いずれかのセルBa…に過電圧が印加されたとしても、それを速やかに検出し、かつ過電圧印加を停止できるため、二次電池の破壊等を防止してその保護を図れる。

【0034】以上、実施例について詳細に説明したが、本発明はこのような実施例に限定されるものではなく、細部の構成、手法、数値、数量等において、本発明の要旨を逸脱しない範囲で任意に変更できる。

【0035】

【発明の効果】このように、本発明に係る二次電池の充電方法は、負極活物質としてリチウムイオンをドープ又は脱ドープし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池を充電するに際し、充電電流の大きさを一定にする定電流領域と充電電圧の大きさを一定にする定電圧領域により充電するとともに、定電圧領域における充電電流の大きさを検出し、電流検出値が予め設定した電流設定値に達したなら充電を終了させるようにしたため、特に、当該

非水系二次電池に対する急速充電、さらには的確で最適な充電を実現できるという顕著な効果を奏する。

【0036】また、本発明に係る充電装置は、当該非水系二次電池を装填する二次電池装填部を備えるとともに、直流電源部から二次電池に流す充電電流の大きさを一定に制御する定電流制御回路及び二次電池に印加する充電電圧の大きさを一定に制御する定電圧制御回路を有する充電制御部と、充電電流の電流検出値が予め設定した電流設定値に達したなら充電を終了させる充電終了制御部を備えてなるため、上記充電方法を容易かつ確実に実行できるという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る充電方法により非水系二次電池を充電する際の充電特性図、

【図2】非水系二次電池の原理構成図、

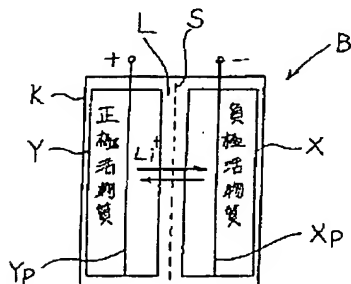
【図3】本発明に係る充電装置のブロック構成図、

【図4】従来技術に係る充電方法により二次電池を充電する際の充電特性図、

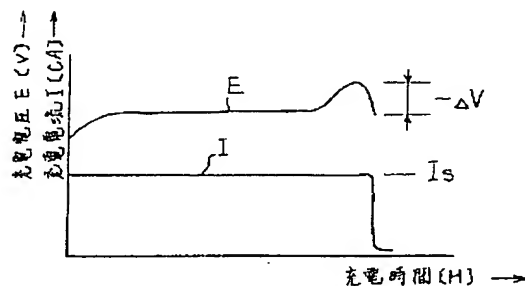
【符号の説明】

- |                |         |
|----------------|---------|
| 1              | 充電装置    |
| 2              | 二次電池装填部 |
| 3              | 直流電源部   |
| 4              | 定電流制御回路 |
| 5              | 定電圧制御回路 |
| 6              | 充電制御部   |
| 7              | 充電電流検出部 |
| 8              | 充電終了制御部 |
| X              | 炭素質材料   |
| B              | 非水系二次電池 |
| I              | 充電電流    |
| I <sub>s</sub> | 電流値     |
| E              | 充電電圧    |
| E <sub>s</sub> | 電圧値     |
| Z <sub>i</sub> | 定電流領域   |
| Z <sub>v</sub> | 定電圧領域   |
| I <sub>d</sub> | 電流検出値   |
| I <sub>e</sub> | 電流設定値   |

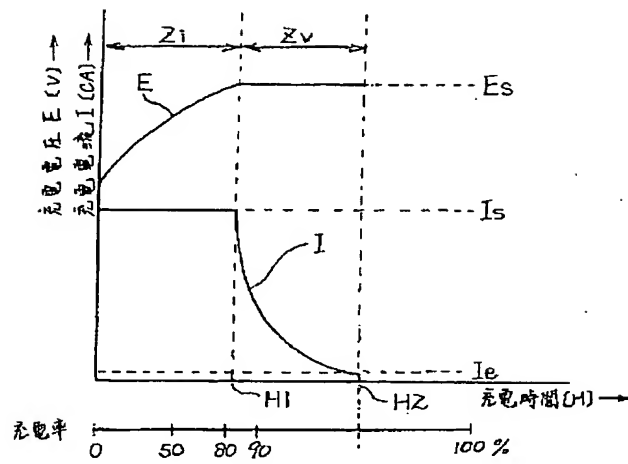
【図2】



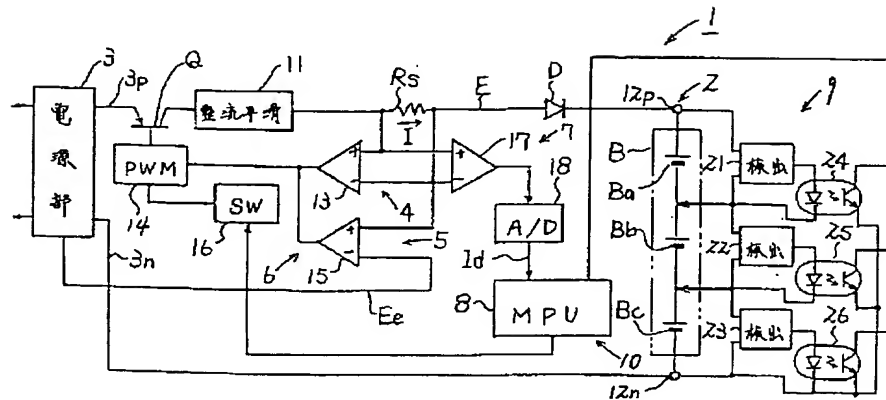
【図4】



【図1】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成3年11月29日

【手続補正1】

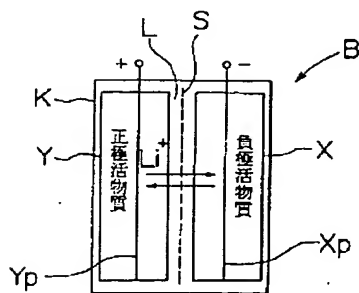
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

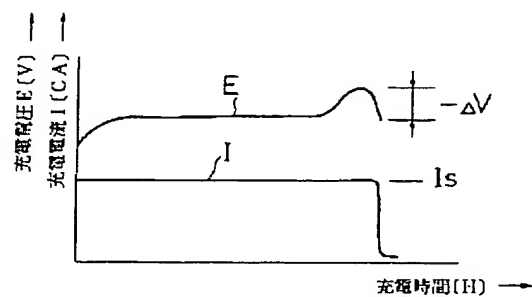
【補正方法】変更

【補正内容】

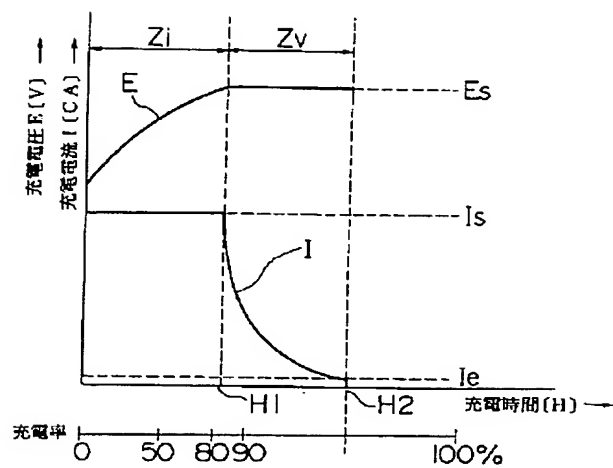
【図2】



【図4】



【図1】



【図3】

